

1/7/1

DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI

(c)1999 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

002530278

WPI Acc No: 80-48305C/198028

Benzimidazolyl-2-alkane phosphonic acids - useful corrosion protection agents and wetting agents for aq. pigment dispersions

Patent Assignee: BAYER AG (FARB )

Inventor: BOTTA A; ROTHER H J; TEICHMANN G

Number of Countries: 009 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
DE 2855659	A	19800703					198028 B
EP 12909	A	19800709					198029
JP 55087796	A	19800702					198033
US 4278791	A	19810714					198131
EP 12909	B	19830615					198325
DE 2965696	G	19830721					198330

Priority Applications (No Type Date): DE 2855659 A 19781222

Cited Patents: DE 2206933; DE 2307519; US 3720498; US 3888627; 2.Jnl.Ref

Patent Details:

Patent Kind Lan Pg Filing Notes Application Patent

EP 12909 A G

Designated States (Regional): AT BE DE FR GB IT NL

EP 12909 B G

Designated States (Regional): AT BE DE FR GB IT NL

Abstract (Basic): DE 2855659 A

Benzimidazolyl-2-alkane-phosphonic acids of formula (I) are claimed in which R1 and R2 are H, low alkyl, phenyl, halogen, CF<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, low alkoxy, or together form a fused benzene ring; R3 is H, low alkyl, or phenyl or benzyl (opt. substd. by low alkyl or halogen) and A is a 1-15C opt. branched (un)-satd. divalent hydrocarbon gp. (opt. substd. by low alkyl, halogen-substd. phenyl, C OOH or phosphonic acid gp.). (I) may also be in the form of salts with (in)organic bases and acids.

(I) are useful as corrosion inhibitors, e.g. at 0.0001-0.3 wt.% addn. to aq., aq.-alcoholic, alcoholic and oil-contg. media such as heating fluids, cooling circuits, lubricants, motor oils, etc. (I) are also useful as wetting agents in the prodn. of highly conc. (>45 wt.% solids) pigment- and filler slurries having good pumpability.

Derwent Class: D15; E11; H07; M14

International Patent Class (Additional): B01F-017/32; C02B-009/00;

C07F-009/65; C09B-023/14; C09C-003/08; C10M-001/46; C23F-011/16





Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 012 909  
A1

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 79105051.1

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>: C 07 F 9/65

C 23 F 11/16, C 09 C 3/08

⑭ Anmelddatum: 10.12.79

B 01 F 17/32, C 10 M 1/46

⑯ Priorität: 22.12.78 DE 2855659

⑰ Anmelder: BAYER AG

Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen  
D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk(DE)

⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
09.07.80 Patentblatt 80/14

⑱ Erfinder: Botta, Artur, Dr.

Buschstrasse 149  
D-4150 Krefeld(DE)

⑯ Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE DE FR GB IT NL

⑲ Erfinder: Rother, Heinz-Joachim, Dr.  
Breslauer Strasse 31

D-4150 Krefeld(DE)

⑲ Erfinder: Teichmann, Günther, Dr.  
Kruse Bömk 3  
D-4150 Krefeld(DE)

⑳ Neue Benzimidazolyl-2-alkan-phosphonsäuren und deren Salze, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung  
als Korrosionsschutzmittel oder Netzmittel.

㉑ Die Erfindung betrifft neue Benzimidazolyl-2- alkan-  
phosphonsäuren und deren Salze mit anorganischen oder  
organischen Basen und Säuren, ein Verfahren zu ihrer Her-  
stellung und ihre Verwendung als Korrosionsschutzmittel  
oder Netzmittel.

EP 0 012 909 A1

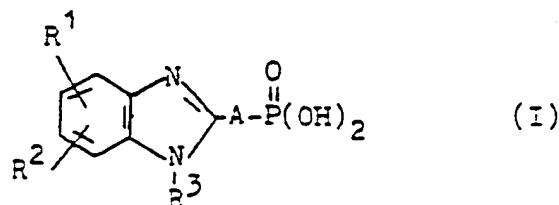
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT  
 Zentralbereich  
 Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk  
 Mn/Zar

Neue Benzimidazolyl-2-alkan-phosphonsäuren und deren Salze, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Korrosionsschutzmittel oder Netzmittel

Die Erfindung betrifft neue Benzimidazolyl-2-alkan-phosphonsäuren und deren entsprechende Salze, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Korrosionsschutzmittel oder Netzmittel.

5 Es wurden neue Benzimidazolyl-2-alkan-phosphonsäuren der Formel



wohin

10  $R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Niederalkyl, Phenyl, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Niederalkoxy bedeuten oder gemeinsam einen ankondensierten Benzolring bilden,

25 Wasserstoff, Niederalkyl oder gegebenenfalls durch Niederalkyl oder Halogen substituiertes Phenyl oder Benzyl bedeutet, und

5 A ein geradkettiger oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter bivalenter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeutet, der durch gegebenenfalls durch Niederalkyl oder Halogen substituiertes Phenyl oder durch Carboxyl oder durch die Phosphonsäuregruppe substituiert sein kann,

10 und deren Salze mit anorganischen oder organischen Basen und Säuren gefunden.

15 Niederalkylreste für das erfindungsgemäße Verfahren können geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatomen sein.

Beispielsweise seien genannt:  
 Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Hexyl und Isohexyl.

20 Halogenreste für das erfindungsgemäße Verfahren können Fluor, Chlor, Brom oder Jod, bevorzugt Fluor und Chlor, sein.

Niederalkoxyreste für das erfindungsgemäße Verfahren können einen geradkettigen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit bevorzugt 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1 bis 2 Kohlenstoffatomen enthalten.

Beispielsweise seien genannt:  
 Methoxy, Äthoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy,

- 3 -

Pentoxy, Isopentoxy, Hexoxy und Isohexoxy.

Falls R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gemeinsam einen an den aromatischen Kern des Benzimidazolylrestes ankondensierten Benzolring bilden, erhält man einen Naphthimidazolylrest.

5 A für das erfindungsgemäße Verfahren kann ein geradkettiger oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter bivalenter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 15, bevorzugt mit 1 bis 12, insbesondere mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen sein.

10 Beispielsweise sei genannt:

Methylen, Äthylen, Vinylen, Propylen, Butylen, Butenylen, Pentylen, Hexylen, Hexenylen, Cyclohexylen, Cyclopentylen, Heptylen, Octylen, Decylen, Dodecylen.

15 Diese können gegebenenfalls durch Phenyl, Tollyl, Äthylphenyl, Xylyl, Chlorphenyl, Carboxy und/oder Phosphono substituiert sein.

Die Salze der Benzimidazolyl-2-alkan-phosphonsäuren sind ebenfalls neu. Als solche seien beispielsweise die Verbindungen genannt, die durch Umsetzung der erfindungsgemäßen Benzimidazolyl-2-alkan-phosphonsäuren mit basischen Verbindungen oder mit Säuren entstehen. Als basische Verbindungen seien beispielsweise die Alkali- und Erdalkalihydroxide oder -oxide, Ammoniak oder Amine genannt. Als zweibasische Säuren können die erfindungsgemäßen Benzimidazolyl-2-alkan-phosphonsäuren selbstverständlich sowohl mit einem Äquivalent als auch mit zwei Äquivalenten basischer Verbindung Salze bilden.

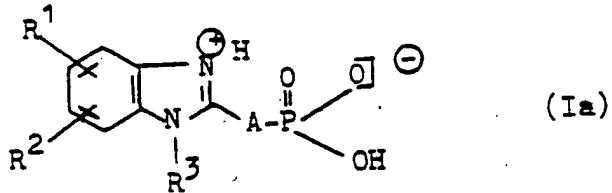
- 4 -

Bevorzugte Salze sind z.B. die Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Zink-, Chrom- und Molybdän-, Ammonium-, Niederalkylammonium-, Diniederalkylammonium-, Triniederalkylammoniumsalze.

5 Als Säuren seien z.B. Mineralsäuren wie Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Phosphorsäure oder starke organische Säuren wie Trifluoressigsäure, Methansulfonsäure, Benzolsulfonsäure oder Toluolsulfonsäure genannt.

10 Bevorzugte Salze sind z.B. die Sulfate, Phosphate und Sulfonate.

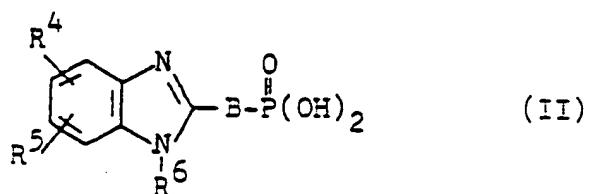
Selbstverständlich können die neuen erfindungsgemäßen Benzimidazolyl-2-alkan-phosphonsäuren in ihren möglichen tautomeren Formen vorliegen. So können sie als zwittertägige Verbindungen beispielsweise auch der allgemeinen Formel



20 entsprechen. Der Einfachheit halber sollen sie jedoch in der Folge durch die allgemeine Formel I charakterisiert werden.

Als bevorzugte neue Benzimidazolyl-2-alkan-phosphonsäuren seien Verbindungen der Formel

- 5 -



worin

R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff,  
Methyl, Chlor, Methoxy und Nitro,

5 R<sup>6</sup> Wasserstoff, Methyl, Benzyl, Phenyl und  
:

B Methylen, Äthylen, Propylen, Butylen, Vinylen,  
Phenylvinyle, Carboxyäthylen, Carboxy-  
propylen, Dicarboxypropylen, Dicarboxy-  
butylen, Phosphonopropylen, Phosphonobutylen

10 Carboxydiphosphonobutylen bedeuten,  
genannt.

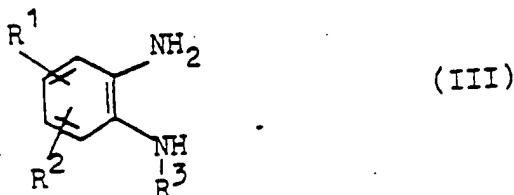
Im einzelnen seien beispielsweise die folgenden  
Benzimidazolyl-2-alkan-phosphonsäuren genannt:

15 Benzimidazolyl-methanphosphonsäure, -äthanphosphonsäure,  
-vinylphosphonsäure, -propanphosphonsäure, -carboxy-  
äthanphosphonsäure, - $\beta$ -styrylphosphonsäure, -1-carboxy-  
1-carboxymethyl-propanphosphonsäure, 3-Carboxy-butan-  
1,3-diphosphonsäure, 1-Methylbenzimidazolyl-äthan-  
phosphonsäure; 1-Phenylbenzimidazolyl-, 1-Benzylbenz-  
20 imidazolyl-, 5-Methylbenzimidazolyl-, 5-Chlorbenzimid-  
azolyl-, 4,6-Dimethylbenzimidazolyl-, 4(5)-Methylbenz-  
imidazolyl-methanphosphonsäure; 5-Nitrobenzimidazolyl-  
5-Methoxybenzimidazolyl-, 4(5)-Methyl-benzimidazolyl-  
äthanphosphonsäure.

- 6 -

Es wurde weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der neuen Benzimidazolyl-2-alkan-phosphonsäuren gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man o-Arylendiamine der Formel

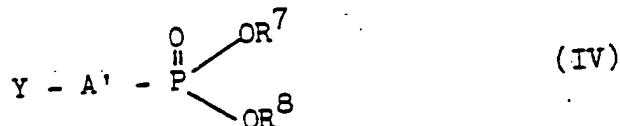
5



worin

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> die oben genannte Bedeutung haben

mit Phosphoncarbonsäureverbindungen der Formel



10 worin

Y Carboxy, Carbalkoxy, Carbphenoxy, Cyano, Carbamid oder Carbochlorid bedeutet,

15

R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Niederalkyl oder Phenyl bedeuten oder gemeinsam über eine Äthylen- oder Propylenbrücke einen Ring bilden können, und

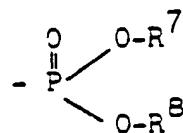
A' ein geradkettiger oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter bivalenter Kohlenwasserstoff-

Le A 19 307

- 7 -

rest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeutet,  
 der durch gegebenenfalls durch Niederalkyl oder  
 Halogen substituiertes Phenyl, oder durch  $\gamma$   
 oder die Gruppe

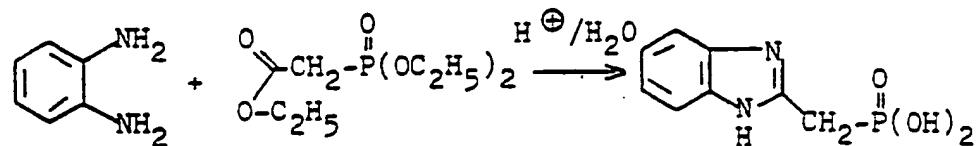
5



substituiert sein kann, worin  $\gamma$ ,  $R^7$  und  $R^8$  die oben  
 genannte Bedeutung haben

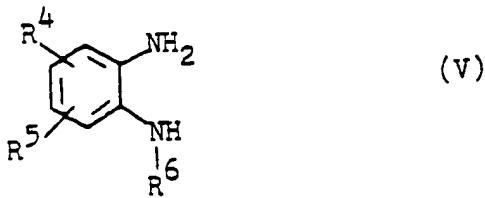
in Gegenwart einer Säure umsetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann beispielsweise an-  
 10 hand der folgenden Reaktionsgleichung erläutert werden:



Carbalkoxygruppen für das erfindungsgemäße Verfahren  
 sind Carbonsäureestergruppen, deren aliphatischer Teil  
 aus einem geradkettigen oder verzweigten Kohlenwasser-  
 stoffrest, bevorzugt aus einem Niederalkylrest mit 1  
 15 bis 6, insbesondere 1 bis 2, Kohlenstoffatomen besteht.

Bevorzugte o-Arylendiamine für das erfindungsgemäße  
 Verfahren sind Verbindungen der Formel



worin

$R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  die oben angeführte Bedeutung besitzen.

5      o-Arylendiamine sind an sich bekannt und können beispielsweise durch Umsetzung von o-Nitrochlorbenzolen mit Ammoniak oder primären Aminen und nachfolgende Reduktion hergestellt werden.

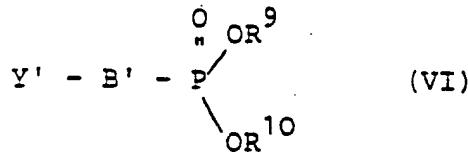
10     Beispielsweise seien die folgenden o-Arylendiamine

genannt:

10     o-Phenylendiamin, 2,3- und 3,4-Diamino-toluol, -äthylbenzol, -propylbenzol, -cumol, -isopropenylbenzol, -butylbenzol, -isobutylbenzol, -tert.-butylbenzol, -octylbenzol, -dodecylbenzol, -cyclohexylbenzol, -cyclohexenylbenzol, -diphenyl, -chlorbenzol, -brombenzol, trifluormethylbenzol, -fluorbenzol, -nitrobenzol, -methoxybenzol, -butoxybenzol, 1,2-Diamino-3,4-xylool, 1,2-Diamino-3,5-xylool, 1,2-Diamino-3-äthyl-6-methylbenzol, 1,2-Diamino-3,4,6-trimethylbenzol, 2,3-Diamino-5-chlortoluol, 1,2-Diamino-3,5-dichlorbenzol, 1,2-Diamino-3,4,5-trichlorbenzol, 3,4-Diamino-6-nitrotoluol, 3,4-Diamino-5-chloroanisol, 2,3-Diamino-5-trifluoromethylchlorbenzol, 1,2- und 2,3-Diaminonaphthalin, sowie gegebenenfalls deren (Isomeren)gemische.

- 9 -

Bevorzugte Phosphonocarbonsäurederivate für das erfindungsgemäße Verfahren sind Verbindungen der Formel



5 worin

Y' Carboxy, Carbalkoxy und Cyano,  
 B' Methylen, Äthylen, Propylen, Butylen, Vinylen, Phenylvinylen; Carboxy-, Carbalkoxy- und Cyano-äthylen und -propylen; Dicarboxy-, Dicarbalkoxy- und Dicyano-propylen und -butylen, Carboxy-(Carbalkoxy- oder Cyano) phosphono (oder dialkoxypyrophosphono-)butylen, und  
 R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder Niederalkyl, insbesondere Methyl und Äthyl, bedeuten.

Phosphonocarbonsäurederivate für das erfindungsgemäße Verfahren sind an sich bekannt: G.M. Kosolapoff, Organophosphorus Compounds, New York, John Wiley u. Sons, Inc., (1950) 121 ff; G.M. Kosolapoff and L. Meier, 20 Organic Phosphorus Compounds, Vol. 7, Chapter 18, "Phosphonic Acids and Derivates", John Wiley and Sons, New York (1976); Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. XII/1, Organische Phosphorverbindungen, S. 348 ff. und DE-OS 2 015 068; DE-OS 2 333 151; 25 DE-OS 2 333 353; DE-OS 2 602 030; JA-PS 077 807 (9.7.1974); DE-OS 2 621 604; DE-OS 2 621 605 und können beispielsweise durch Umsetzung von Halogenalkylcarbon-

- 10 -

säureverbindungen mit Trialkylphosphiten oder durch  
Addition von Dialkylphosphiten an ( $\alpha, \beta$ )-ungesättigte  
Carbonsäurederivate hergestellt werden.

Beispielsweise seien die folgenden Phosphonocarbon-  
säureverbindungen genannt:

5      Phosphono-essigsäure, -propionsäure, -buttersäure, -iso-  
buttersäure, -pivalinsäure, -valeriansäure, -isovalerian-  
säure, -capronsäure, -isocapronsäure, -oenanthsäure,  
-caprylsäure, -caprinsäure, -laurinsäure, -stearinsäure,  
-acrylsäure, -methacrylsäure, -crotonsäure, -allylessig-  
säure, -hexensäure, -undecensäure, -zimtsäure, -chloro-  
säure, -methylzimtsäure, -methoxyzimtsäure, -cyclo-  
zimtsäure, -cyclopentancarbonsäure, -cyclohexan-  
butancarbonsäure, -cyclohexencarbonsäure, -cyclohexylessig-  
carbonsäure, -cyclohexylcapronsäure, -phenylessigsäure, -chlor-  
säure, -cyclohexylcapronsäure, -bromphenylessigsäure, -dihydrozimt-  
phenylessigsäure, -methyldihydrozimtsäure, -phenylpropionsäure,  
-chlorphenylbuttersäure, -phenylacrylsäure,  
-malonsäure, -methylmalonsäure, -cyclohexylmalonsäure,  
-maleinsäure, -fumarsäure, -bernsteinsäure, -äthylbern-  
steinsäure, -dimethylbernsteinsäure, -allylbernstein-  
säure, -butylbernsteinsäure, -benzylbernsteinsäure,  
-phenylbernsteinsäure, -glutarsäure, -methylglutarsäure,  
-dimethylglutarsäure, -methylphenylglutarsäure, -adipin-  
säure, -trimethyladipinsäure, -pimelinsäure,  
-äthantricarbonsäure, -propantricarbonsäure, -butantri-  
carbonsäure, -pentantricarbonsäure, -hexantricarbon-  
säure, -heptantricarbonsäure.

30      Diphosphono-buttersäure, -valeriansäure, -isovalerian-  
säure, -capronsäure, -isocapronsäure, -pimelinsäure,  
-butandicarbonsäure, -pentandicarbonsäure.

Triphosphono-pentancarbonsäure sowie die gegebenenfalls gemischten Nitrile, Amide, Chloride oder Ester, wie Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl- oder Phenylester, der Phosphono-, Diphosphono- und Triphosphono-carbonsäuren.

5 Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch ohne Mitverwendung von zusätzlichen Säuren durchgeführt werden, insbesondere dann, wenn die Ausgangsverbindungen der Formel (IV) selbst Phosphonosäurereste enthalten. In der Regel werden jedoch für das Verfahren gemäß der Erfindung Säuren eingesetzt. Als solche seien beliebige, 10 insbesondere starke Protonensäuren, genannt, mit Ausnahme solcher, beispielsweise Carbonsäuren, die mit den Ausgangsstoffen der Formel (III) zu Benzimidazolen reagieren können.

15 Beispielsweise seien Mineralsäuren, wie Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und/oder Salpetersäure oder organische Säuren, wie Phosphonsäuren oder Sulfonsäuren, wie Methansulfinsäure, Benzolsulfinsäure, oder Toluolsulfinsäure, 20 genannt. Die Säuren können einzeln oder im Gemisch, vorzugsweise in wässriger Lösung eingesetzt werden.

Die Konzentration der Säuren im Reaktionsgemisch ist in weiten Grenzen variabel und richtet sich nach deren Art, Eigenschaften, Löslichkeit. Im allgemeinen setzt 25 man die Säure in 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise in 10 bis 50 Gew.-% der Reaktionslösung ein.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann im allgemeinen im Temperaturbereich von 50 bis 200°C, vorzugsweise von 80 bis 120°C, durchgeführt werden. Im allgemeinen 30 arbeitet man unter Normaldruck. Es ist jedoch auch

möglich, das erfindungsgemäße Verfahren bei einem Unter- oder einem Überdruck durchzuführen.

Die Arbeitsweise für das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich sein.

Im allgemeinen setzt man die Ausgangsverbindungen im annähernd stöchiometrischen Verhältnis miteinander um; es kann jedoch auch von Vorteil sein, das o-Arylendiamin oder die Phosphonocarbonsäure im Überschuß, beispielsweise von 5 bis 50 %, vorzugsweise 10 bis 25 %, einzusetzen.

Die Menge der wässrigen Säure im Reaktionsmedium kann in weiten Grenzen schwanken und richtet sich im wesentlichen nach Art der Säure, Löslichkeit der Ausgangs- und Endprodukte sowie Reaktivität der Ausgangsstoffe.

Im allgemeinen setzt man in das erfindungsgemäße Verfahren 0,5 bis 5 Gew.-Teile Säure, bevorzugt 1 bis 3 Gew.-Teile Säure, bezogen auf das o-Arylendiamin ein.

Im allgemeinen mischt man die Ausgangsstoffe mit der wässrigen Säure bei Raumtemperatur und erwärmt unter einem Schutzgas, beispielsweise Stickstoff oder einem Edelgas, zur Reaktionstemperatur. Es ist aber auch möglich, eine der beiden Ausgangsverbindungen zu der Lösung oder Suspension der anderen bei Reaktionstemperatur oder beide bei der Reaktionstemperatur in das Reaktionsmedium einzutragen.

Die Aufarbeitung, Isolierung und Reinigung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Benzimidazolyl-2-alkan-phosphonsäuren erfolgt in Üblicher Weise, beispielsweise durch Neutralisation des Reaktionsgemisches bis zum isoelektrischen Punkt der Benzimidazolylphosphonsäuren, Absaugen, Umkristallisation oder Umfällung.

Es wurde außerdem gefunden, daß die Benzimidazolyl-2-alkan-phosphonsäuren und deren Salze eine ausgeprägte korrosionsinhibierende Wirkung haben und als Korrosionsinhibitoren verwendet werden können. Zur Korrosionsinhibition können sie einzeln, untereinander kombiniert oder zusammen mit anderen bekannten Korrosionsinhibitoren, wie beispielsweise Natriumbenzoat, Natriumcinnamat, Natriumnitrit, Natriumnitrat, Borax, Alkaliphosphaten, -molybdaten, -chromaten, -silikaten, Alkanolaminen oder Zinkverbindungen eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden zur Korrosionsinhibition im allgemeinen wässrigen, wässrig-alkoholischen, alkoholischen und/oder ölhaltigen Medien zugesetzt; beispielsweise können sie eingesetzt werden als Korrosionsinhibitoren in Wärmeträgern von Kühl- oder Heizkreisläufen, Kühlsmierstoffen, Motorölen oder Sparbeizen. Durch Zusatz der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) und/oder deren Salze zu den genannten Medien oder Kreislaufflüssigkeiten wird die Korrosion von Metallen, insbesondere von Kupfer und dessen Legierungen, verhindert.

Die anzuwendende Inhibitorkonzentration hängt von dem zu inhibierenden System ab. Im allgemeinen werden die erfindungsgemäßen Korrosionsinhibitoren in Konzentrationen von 0,0001 bis 0,3 Gew.-%, bevorzugt von

0,001 bis 0,05 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des zu inhibierenden Mediums, eingesetzt.

Gegenüber bekannten Korrosionsinhibitoren, wie organischen Mercaptoverbindungen oder Triazolderivaten, haben die erfindungsgemäßen Benzimidazolyl-2-alkan-phosphonsäuren beispielsweise folgende Vorteile:

5 Beständigkeit und Wirksamkeit über einen breiten pH-Bereich; Stabilität gegenüber Oxidation, vornehmlich gegen Oxidation durch Luftsauerstoff; gute thermische Stabilität; Beständigkeit gegen Hydrolyse; leichte Löslichkeit, insbesondere in wässrigen basischen Medien, die beispielsweise als Kreislaufflüssigkeiten in Verbrennungskraftmaschinen verwendet werden.

10 15 Die neuen Benzimidazolylalkanphosphonsäuren bzw. ihre Alkalosalze eignen sich gut als Netzmittel bei der Herstellung von hochkonzentrierten wässrigen Pigment- und Füllstoffaufschlammungen. Unter hochkonzentriert wird dabei im allgemeinen ein Feststoffgehalt je nach eingesetztem Pigment oberhalb etwa 45 Gew.-%, bezogen auf das 20 Suspensionsgewicht verstanden. Derartige Pigment- bzw. Füllstoffaufschlammungen werden vielfach auch als Slurries bezeichnet (DE-OS 2 237 791, 2 233 517, 2 135 535, 2 045 141, 1 810 042, 2 044 510 und 2 611 768).

25 Die Vorteile bei der Verarbeitung dieser Slurries gegenüber dem pulverförmigen Pigment und Füllstoff sind in den vorstehend zitierten Offenlegungsschriften ausführlich beschrieben worden.

- 15 -

Die Zudosierung der erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen zu den Pigmenten und Füllstoffen bereitet keine Schwierigkeiten, da sie in ver-  
dünnten Laugen (NaOH, KOH, NH<sub>4</sub>OH usw.) löslich sind.  
Sie können daher entweder dem Wasser zugesetzt werden, in dem das Pigment dispergiert werden soll oder auch bereits beim Herstellungsprozeß auf die Oberfläche des Pigments aufgebracht werden, z.B. vor oder während der Endmahlung in einer Stift-, Kugel-, Pendel- oder Strahl-  
10 mühle.

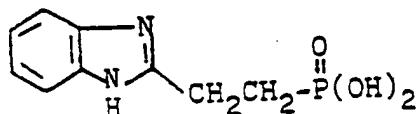
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform können schlecht transportierbare Filterkuchen mit relativ hohem Festkörpergehalt (25 bis 60 %) durch Zusatz der erfindungsgemäß Verbindungen "verflüssigt" und in 15 dieser Form leicht (z.B. durch Pumpen) transportiert werden, beispielsweise in eine nachfolgende Trocknungs- oder Calcinierungsanlage.

Die Stelle im Produktionsgang des Pigmentes oder Füllstoffes, an der die erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen zugefügt werden, ist nicht von entscheidender 20 Bedeutung.

Die Zusatzmenge selbst beträgt je nach Pigment oder Füllstoff 0,02 bis 2, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-% der erfindungsgemäß Substanzen, bezogen auf den Feststoff.

Beispiel 1

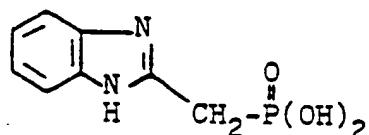
In die siedende Lösung von 259 g (2,4 Mol) o-Phenylen-diamin in 1000 g H<sub>2</sub>O und 1000 g konzentrierter Salzsäure lässt man unter Stickstoffüberleitung unter Röhren 5 534 g (2,22 Mol) 3-Phosphonopropionsäuretriäthylester innerhalb 30 Minuten einlaufen und hält noch 15 bis 10 20 Stunden bei Rückflusstemperatur. Nach Erkalten löst man durch vorsichtige Zugabe (Kühlen!) von 1200 g 45 %-iger Natronlauge und ca. 500 bis 1000 ml H<sub>2</sub>O um 15 und schüttelt die braune Lösung mit Methylenechlorid mehrfach aus, bis die Methylenchloridphase farblos bleibt. Anschließend wird die wäßrige Phase unter Verwendung von reichlich Aktivkohle 30 Minuten zum Rückfluss erhitzt und nach Filtration mit Salzsäure auf pH 4,5 20 eingestellt: helle bis bräunliche Kristalle. Man saugt ab, schlämmt die Kristalle mehrfach mit warmem Wasser auf, engen der Mutterlaugen und Waschwässer im Vakuum erhält man weiteres Material, das auf die gleiche Weise 25 reinigt wird. Nach Trocknen im Vakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gewinnt man 405 g (80,4 % der Theorie) an 2-Benzimidazolyl-(2)-äthanphosphonsäure als hellbeige bis farbloses, bis 300°C nicht schmelzendes Pulver.



25 Ber. C 47,8 H 4,90 N 12,39 P 13,70  
 Gef. 47,5 4,88 12,60 14,05

Beispiel 2

905 g (4,0 Mol) Phosphonoessigsäuretriäthylester lässt man bei Stickstoffüberleitung und Rühren innerhalb von 30 Minuten in die siedende Lösung von 472 g (4,2 Mol) 5 o-Phenyldiamin in 3200 g halbkonzentrierter Salzsäure einlaufen und hält noch 18 Stunden bei Rückflußtemperatur. Nach Erkalten alkalisiert man vorsichtig mit 3200 g 25 %-iger Natronlauge, schüttelt die Lösung 3mal mit je ca. 700 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aus, kocht dann die wäßrige Phase 10 30 Minuten mit Aktivkohle auf und stellt nach Filtration die helle klare Lösung mit konz. HCl auf pH 5 ein. Die ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt und durch mehrfaches Aufschlämmen in lauwarmem Wasser Cl-frei gewaschen. Nach Trocknen im Trockenschrank über  $\text{P}_2\text{O}_5$  erhält 15 man 553 g (65 % der Theorie) an Benzimidazolyl-(2)-methanphosphonsäure, hellbeige bis farbloses, bis 300°C nicht schmelzendes Pulver.



	Ber.	C 45,29	H 4,28	N 13,21	P 14,60
20	Gef.	45,55	4,32	13,55	14,95

Beispiel 3

Die Mischung aus 200 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 200 g konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 60 g (0,55 Mol) o-Phenyldiamin und 113,1 g (0,5 Mol)

- 18 -

Phosphonoessigsäuretriäthylester hält man unter Stickstoffüberleitung 25 Stunden bei Rückflußtemperatur, alkalisiert die Lösung nach Erkalten durch Zugabe von 500 g 40 %-iger Natronlauge unter Verdünnen mit ca. 5 1500 ml Wasser und arbeitet, wie in Beispiel 2 beschrieben, weiter auf. Man erhält 76 g (71,5 %) an Benzimidazolyl-(2)-methanphosphonsäure.

#### Beispiel 4

10 165 g  $H_2O$ , 235 g 85 %  $H_3PO_4$ , 60 g (0,55 Mol) o-Phenyldiamin und 113,1 g (0,5 Mol) Phosphonoessigsäuretriäthylester werden gemischt und unter Stickstoffüberleitung 48 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Alkaliisiert man nach Erkalten die dunkle Lösung mit ca. 250 g konzentriertem Ammoniak und 1000 ml  $H_2O$  und arbeitet 15 analog Beispiel 2 auf, so erhält man 71 g (66,8 % der Theorie) an Benzimidazolyl-(2)-methanphosphonsäure.

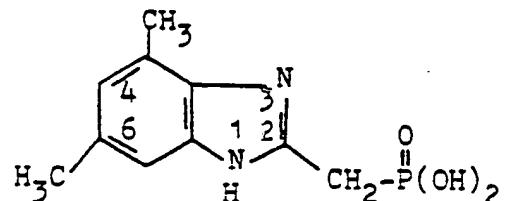
#### Beispiel 5

20 95,6 g (0,5 Mol) Phosphonopropionsäurenitrildiäthylester, 60 g (0,55 Mol) o-Phenyldiamin, 350 g konz. HCl und 200 g  $H_2O$  werden unter Stickstoffüberleitung 16 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Danach fügt man Aktivkohle zu der dunklen Lösung zu, hält noch 30 Minuten bei Rückfluß, filtriert und stellt die hellrötliche Lösung mit ca. 250 g 45 %-iger Natronlauge auf pH 3 25 ein. Die grauen bis farblosen Kristalle an 2-Benzimidazolyl-(2)-äthanphosphonsäure werden abgesaugt und durch mehrfache Aufschämmung mit Wasser und Absaugen  $Cl^-$ -frei gewaschen, nach Trocknen 92,2 g (85 % der Theorie).

- 19 -

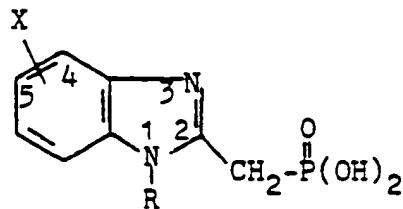
Beispiel 6

226,2 g (1 Mol) Phosphonoessigsäuretriäthylester, 220 g (1,05 Mol) 4,5-Diamino-1,3-dimethylbenzol-dihydrochlorid (97 %ig), 400 g  $H_2O$  und 300 g konz. HCl werden analog Beispiel 2 miteinander umgesetzt. Man erhält 5 195 g (81 % der Theorie) an 4,6-Dimethylbenzimidazolyl-(2)-methanphosphonsäure, hellbräunliche Kristalle, die unter  $300^{\circ}C$  nicht schmelzen.



10	Ber.	C 50,0	H 5,46	N 11,66	P 12,89
	Gef.	50,0	5,81	11,5	12,7

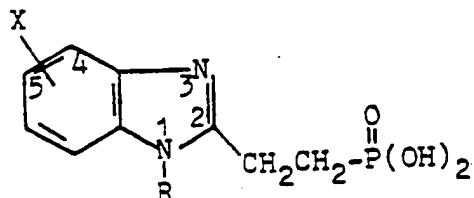
Folgende Verbindungen wurden analog Beispiel 2 hergestellt:



- 20 -

Beispiel/Ausgangsstoff	X	R	Fp	Ausbeute (%)
7 3,4-Diaminotoluol	5-CH <sub>3</sub>	H	-	55,7
8 4-Chlor-1,2-diaminobenzol	5-Cl	H	-	71,3
9 o-Toluylendiamin <sup>+)</sup> (Isomerengemisch ca. 1:1)	4(5)-CH <sub>3</sub>	H	-	53,5
10 N-Benzyl-o-phenylen- diamin	H	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-	61,7
11 N-Phenyl-o-phenylen- diamin	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-	32

Folgende Verbindungen wurden analog Beispiel 1 unter Verwendung von 3-Phosphonopropionsäuretrimethylester anstelle des -triäthylesters hergestellt:



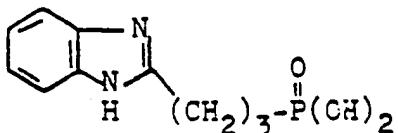
Beispiel/Ausgangsstoff	X	R	Fp	Ausbeute (%)
12 N-Methyl-o-phenylen- diamin	H	CH <sub>3</sub>	228°C <sup>++</sup>	62
13 4-Nitro-1,2-diaminobenzol	5-NO <sub>2</sub>	H	-	33,5
14 4-Methoxy-1,2-diaminobenzol	5-OCH <sub>3</sub>	H	-	59
15 o-Toluylendiamin <sup>+)</sup> (Isomerengemisch ca. 1:1)	4(5)-CH <sub>3</sub>	H	280°C Zers.	82,7

<sup>+) 2,3- und 3,4-Diaminotoluol; ++) 4 Teile H<sub>2</sub>O</sup>

- 21 -

Beispiel 16

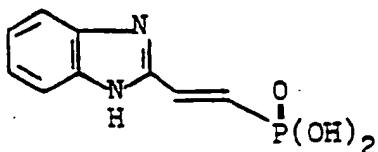
Setzt man 110 g (0,43 Mol) 4-Phosphonobuttersäuretri-  
 5 mäthylester und 48,6 g (0,45 Mol) o-Phenyldiamin entsprechend Beispiel 1 in 200 g konz. HCl und 200 g H<sub>2</sub>O  
 miteinander um, so erhält man 52,5 g (51,5 %) an  
 3-Benzimidazolyl-(2)-propanphosphonsäure, hellgraue  
 Kristalle vom Fp. ca. 280°C Zers.



Ber.	C 50,00	H 5,46	N 11,66	P 12,89
Gef.	50,30	5,17	11,75	13,20

Beispiel 17

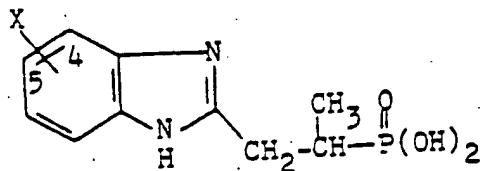
86,5 g (0,80 Mol) o-Phenyldiamin werden mit 167 g  
 (0,75 Mol) Diäthylphosphonoacrylsäuremethylester, ent-  
 sprechend Beispiel 1, in 600 g halbkonzentrierter Salz-  
 15 säure umgesetzt. Die Ausbeute an 2-Benzimidazolyl-(2)-  
 vinylphosphonsäure, beige bis farblose nicht schmelzende  
 Kristalle, beträgt 75,8 % der Theorie (128 g).



Ber.	C 48,22	H 4,05	N 12,50	P 13,82
Gef.	48,30	4,35	12,45	14,12

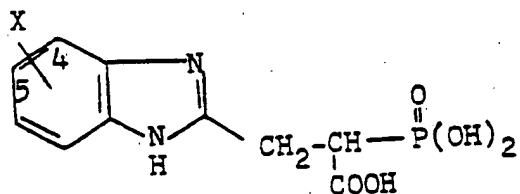
- 22 -

Gemäß der Verfahrensweise von Beispiel 1 werden unter Verwendung von 3-Dimethylphosphonobuttersäureäthylester folgende Verbindungen erhalten:



5. Beispiel/Ausgangsstoffe	X	Fp	Ausbeute (%)
18 2,3-Diaminotoluol	4-CH <sub>3</sub>	-	69,7
19 o-Toluylendiamin (Isomerengemisch ca. 1:1)	4(5)-CH <sub>3</sub>	-	61,3

10 Gemäß der Verfahrensweise von Beispiel 1 werden unter Verwendung von Dimethylphosphonobernsteinsäurediäthylester folgende Verbindungen erhalten:

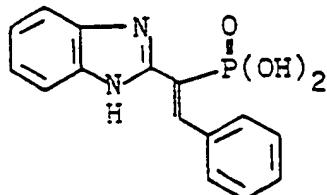


Beispiel/Ausgangsstoffe	X	Fp	Ausbeute (%)
15 20 o-Phenyldiamin	H	-	73,4
21 3,4-Diaminotoluol	5-CH <sub>3</sub>	-	61,7

- 23 -

Beispiel 22

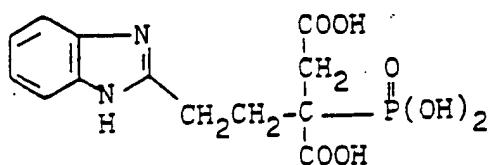
Setzt man analog Beispiel 1 78 g (0,25 Mol) 2-Phosphono-  
 :imtsäuretriäthylester mit 32,5 g (0,3 Mol) o-Phenylen-  
 :diamin in 300 g halbkonzentrierter Salzsäure um, so er-  
 5 hält man 25 g (33,3 % der Theorie) an 8-/Benzimidazolyl-  
 (2)7-/8-styrolphosphonsäure, beige nicht schmelzende  
 Kristalle.



Ber.	C 60,00	H 4,36	N 9,33	P 10,32
10 Gef.	58,99	4,59	9,59	10,80

Beispiel 23

40,5 g (0,375 Mol) o-Phenyldiamin, 271,2 g (0,5 Mol)  
 Phosphonobutantricarbonsäure (50 %ig in Wasser) und  
 100 ml Wasser werden 30 Stunden unter Stickstoff am  
 15 Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten saugt man die ausge-  
 schiedenen Kristalle ab und kristallisiert aus 15 Teilen  
 Wasser unter Zusatz von Aktivkohle um. Man erhält  
 63,5 g (49,6 % der Theorie) an 3-/Benzimidazolyl-(2)7-  
 20 1-carboxy-1-carboxymethyl-propanphosphonsäure, farb-  
 lose nicht schmelzende Kristalle.



Ber.	C 45,45	H 4,38	N 8,20	P 9,05
Gef.	45,10	4,13	8,37	9,35

### Beispiel 24

## 5 Prüfung als Korrosionsinhibitor

Als Prüflinge wurden 65 x 23 x 2 mm blank gebeizte und entfettete Kupferbleche verwendet; als Testlösung diente künstliches Meerwasser nach ASTM D 665-IP 135, welchem der jeweils zu prüfende Korrosionsinhibitor zugegeben wurde. Während der Versuchsdauer von 7,5 Stunden befanden sich die Prüflinge vollkommen eingetaucht in der 55°C warmen Testlösung, in die ca. 100 ml Luft/min eingeleitet wurde.

15 Nach dem Test wurden die Prüflinge 15 Sekunden lang  
in halbkonzentrierter Salzsäure gereinigt und mit Wasser  
und Aceton gewaschen. Vor und nach dem Versuch wurden  
die trockenen Prüflinge gewogen. Die so erhaltenen  
Massenverluste, bezogen auf die Fläche  $\text{m}^2$  sowie das  
Aussehen der Prüflinge und der Testlösungen nach den  
20 Versuchen sind in der Tabelle I aufgeführt.

Tabelle I

## Korrosionsinhibitor

Anwendungs-  
Konzentration  
in ppm

Aussehen nach dem Test  
der Prüflinge der Testlösung

	ohne	-	3,25	stark korrodert	starke Kupfer- salz-Fällung
1-Carboxy-2- <i>β</i> -methylbenz- imidazolyl-(2)-7-Ethanphos- phorsäure (Beispiel 21)	50		0,66	geringe dunkle Anlauffarbe	klar
2- <i>β</i> -Nitrobenzimidazolyl- (2)-Ethanphosphorsäure (Beispiel 13)	50		0,36	geringe dunkle Anlauffarbe	klar
2- <i>β</i> -Ethenimidazolyl-(2)-7- 1-carboxy-Ethanphosphon- säure (Beispiel 20)	50		0,93	geringe dunkle Anlauffarbe	Spur Kupfer- salz-Fällung
2- <i>β</i> (5)-Methylbenzimidazolyl- (2)-Ethanphosphorsäure (Beispiel 15)	50		0,69	geringe dunkle Anlauffarbe	Spur Kupfer- salz-Fällung
<i>β</i> -Chlorbenzimidazolyl-(2)-7- methan-phosphorsäure (Beispiel 8)	50		0,27	geringe dunkle Anlauffarbe	klar
3-Benzimidazolyl-(2)-propan- phosphorsäure (Beispiel 16)	50		0,72	geringe dunkle Anlauffarbe	Spur Kupfer- salz-Fällung.

- 25 -

Beispiel 25

Herstellung einer fließfähigen lagerstabilen hochkonzentrierten wäbrigen Titandioxidaufschlammung mit Hilfe von Benzimidazolalkanphosphonsäuren

5 Als Pigment wurde ein Handelsprodukt, ein unbehandelter Anatas mit 99 %  $TiO_2$ -Gehalt, eingesetzt. Das Pigment ist gut dispergierbar aufgrund der durchgeföhrten Raymond-Mahlung.

10 Die bei der Slurry-Herstellung eingesetzten Hilfs- bzw. Netzmittelmengen betrugen 0,3 % der erfindungsgemäßen Substanzen, bezogen auf das  $TiO_2$ -Pigment.

15 Als Vergleichsprobe wurde eine Slurry ohne jeglichen Netzmittelzusatz hergestellt und eine weitere mit 0,3 % Polyphosphat (A), einen für diese Anwendungsgebiete weit verbreiteten Hilfsstoff.

20 Die Herstellung der Slurries erfolgte, indem zunächst das Hilfs- bzw. Netzmittel als 10 %-ige alkalische Lösung vorgelegt wurde (z.B. 2,16 g). Um eine Beeinflussung durch die hohe Härte des zur Verfügung stehenden Leitungswassers zu vermeiden, wurde nur mit destilliertem Wasser gearbeitet. Anschließend wird mit Wasser aufgefüllt entsprechend dem später gewünschten Festkörpergehalt (z.B. 28,00 g minus 2,16 g = 25,84 g). Anschließend wird unter Röhren die abgewogene Menge 25 Pigment zugegeben (z.B. 72 g). Danach wird die gesamte Aufschlammung bei möglichst hoher Umdrehungszahl mit Hilfe eines Dissolvers ca. 15 Minuten dispergiert.

Die gemessenen Viskositäten sollen dann bei möglichst hohem Festkörpergehalt möglichst niedrig sein. Die Viskositäten (Pascal·Sekunden, abgekürzt Pa·sec) werden mit Hilfe eines Rotationsviskosimeters bestimmt, wenn möglich bei gleicher oder bei der jeweils höchstmöglichen Schergeschwindigkeit  $D$  ( $s^{-1}$ ).  
5 Die Messungen erfolgen nach 1 Tag und nach etwa 2- bis 3-wöchiger Lagerung.

Für eine gute Slurry ist es wichtig, daß nicht nur die Viskositäten möglichst konstant bleiben, sondern daß sich möglichst wenig Bodensatz während der Lagerzeit von ca. 2 bis 3 Wochen bildet bzw. daß ein Bodensatz leicht wieder aufrührbar ist. Diese Prüfung erfolgte durch Rühren der Slurries mit einem Spatel per Hand.  
10 15 Deutliche Unterschiede im Lagerstabilitätsverhalten lassen sich mit dieser relativ groben Methode aber schnell und gut feststellen.

Die Ergebnisse sind der Tabelle II zu entnehmen.

Im Vergleich zur Nullprobe, ohne Netzmittel, zeigen die erfindungsgemäßen Substanzen ihre gute Eignung durch einen höheren Festkörpergehalt bei einer gleichzeitig niedrigeren Viskosität. In bezug auf das Vergleichsnetzmittel ist die Lagerstabilität (Viskosität, Bodensatz, Verarbeitbarkeit) der mit den erfindungsgemäßen Substanzen hergestellten Slurries deutlich besser.  
20 25

#### Beispiel 26

Herstellung einer fließfähigen, lagerstabilen hochkonzentrierten wässrigen  $TiO_2$ -Aufschlammung

Die Herstellung und Messung der Slurries erfolgte wie unter Beispiel 25 beschrieben.

Als Pigment wurde wieder ein Handelsprodukt, ein unbeschriebenes Anataspigment mit 99 %  $TiO_2$ -Gehalt eingesetzt. 5 Im Unterschied zu den im Beispiel 25 verwendeten Anataspigment zeichnet sich dieses Pigment infolge einer Dampfstrahlmahlung durch eine besonders gute Dispergierbarkeit aus.

Die Ergebnisse sind der Tabelle III zu entnehmen. Im Vergleich zur Nullprobe haben die Slurries mit den Netzmitteln einen höheren Festkörpergehalt. Die Aufschlammungen mit den erfindungsgemäßen Substanzen verhalten sich in der Lagerstabilität günstiger als die Aufschlammung mit Polyphosphat (A). 10

15 Beispiel 27

Herstellung einer fließfähigen, lagerstabilen hochkonzentrierten wässrigen Eisenoxidgelb-Aufschlammung

Als Pigment wurde ein Handelsprodukt, ein Eisenoxidgelbpigment ( $\alpha FeOOH$ ) mit einem  $Fe_2O_3$ -Gehalt von 86 % und der vorherrschenden Teilchengröße der nadelförmigen Primärteilchen von  $0,1 \times 0,7 \mu m$  eingesetzt. 20

Als Vergleichsslurries wurden neben der Nullprobe Slurries mit Polyphosphat (A) und Aminotrimethylenphosphonsäure (B) hergestellt.

25 Die Herstellung und Messung der Slurries erfolgte wie unter Beispiel 25 beschrieben.

Die Ergebnisse sind der Tabelle IV zu entnehmen.

Bei diesem schwer "zu verflüssigenden" Pigment (aufgrund der Nadelstruktur der Primärteilchen) sind die Unterschiede zwischen der Nullprobe und den Slurries mit 5 Netzmitteln geringer als in den Beispielen 25 und 26. Die erfindungsgemäßen Substanzen sind im Lagerverhalten günstiger als die Vergleichssubstanzen A und B.

#### Beispiel 28

10 Herstellung einer fließfähigen lagerstabilen hochkonzentrierten wässrigen Eisenoxidschwarz-Aufschlammung

Als Pigment wurde ein Handelsprodukt, ein Eisenoxid-schwarzpigment ( $Fe_3O_4$ ) mit 94 %  $Fe_2O_3$  eingesetzt. Als Vergleichsslurries wurden neben der Nullprobe Aufschlammungen mit Polyphosphat (A) und 2-Aminophosphon-15 butantricarbonsäure-1,2,4 (C) eingesetzt.

Herstellung und Prüfung der Slurries erfolgte gemäß Beispiel 25.

Die Ergebnisse sind in Tabelle V zusammengefaßt.

Mit den erfindungsgemäßen Substanzen und den Vergleichsnetzmitteln lassen sich Slurries mit einem Festkörpergehalt von 65 % herstellen (Nullprobe nur 60 %). Alle Slurries sind gut lagerstabil. Die zum Vergleich herangezogenen Netzmittel und die erfindungsgemäßen Substanzen verhalten sich gleich gut.

- 30 -

Beispiel 29

Herstellung einer fließfähigen lagerstabilen hochkonzentrierten wässrigen  $TiO_2$ -Aufschlämmung

Herstellung und Prüfung der Slurries erfolgte wie unter  
5 Beispiel 25 angegeben.

Die Ergebnisse sind der Tabelle VI zu entnehmen.

Als Vergleichsslurries wurden neben der Nullprobe wieder die vorstehend aufgeführten Netzmittel A, B und C eingesetzt.

10 Die erfindungsgemäßen Substanzen und die anderen Netzmittel ergeben im Vergleich zu der Nullprobe Slurries mit deutlich höheren Festkörpergehalten.

- 31 -

Tabelle II

Netzmittel	%	FK	Viskosität				Allgemeines Aussehen nach 10 Tagen
			nach 1 Tag D[s <sup>-1</sup> ]Pa·sec	10 Tagen D[s <sup>-1</sup> ]Pa·sec			
-	-	65	98,3	13,1	98,3	13,2	pastös, noch verarbeitbar
A	0,3	72	79,37	19,5	nm		fest, nicht mehr verarbeitbar
Beispiel 20	0,3	72	137,1	1,9	59,2	4,3	schwach strukturviskos, nach leichtem Rühren sofort flüssig
Beispiel 21	0,3	72	137,1	1,3	137,1	1,9	gut verarbeitbar

FK = Festkörper [%]

nm = nicht meßbar infolge zu hoher Viskosität oder eines nicht mehr aufrührbaren, festen Bodensatzes

Tabelle III

Netzmittel	%	FK	Viskosität				Allgemeines Aussehen nach 14 Tagen
			nach 1 Tag D[s <sup>-1</sup> ]Pa·sec	14 Tagen D[s <sup>-1</sup> ]Pa·sec			
-	-	65	43,35	0,09	43,35	0,09	strukturviskos; gut verarbeitbar
A	0,3	72	nm	nm			fest; nicht mehr verarbeitbar
Beispiel 8	0,3	72	42,45	12,1	42,45	12,7	pastös, noch verarbeitbar
Beispiel 9	0,3	72	42,45	15,8	42,45	16,7	pastös, noch verarbeitbar

Le A 19 307

- 32 -

Tabelle IV

Netzmittel	%	FK	Viskosität				Allgemeines Aussehen nach 14 Tagen
			nach 1 Tag D[s <sup>-1</sup> ]Pa.sec	14 Tagen D[s <sup>-1</sup> ]Pa.sec			
-	-	-8	98,3	6,4	98,3	5,6	pastös, verarbeitbar
A	0,3	50	nm	nm			
B	0,3	50	111,2	0,02	nm		
Beispiel 21	0,3	50	103,9	1,4	98,3	3,2	pastös, verarbeitbar
Beispiel 9	0,3	50	98,3	4,4	98,3	4,4	pastös, verarbeitbar
Beispiel 15	0,3	50	98,3	6,2	98,3	4,3	pastös, verarbeitbar
Beispiel 8	0,3	50	103,9	1,1	103,9	1,3	leicht pastös, verarbeitbar

Tabelle V

Netzmittel	%	FK	Viskosität				Allgemeines Aussehen nach 14 Tagen
			nach 1 Tag D[s <sup>-1</sup> ]Pa.sec	14 Tagen D[s <sup>-1</sup> ]Pa.sec			
-	-	60	103,9	1,1	98,3	1,4	leicht pastös, verarbeitbar
A	0,3	65	98,3	2,5	98,3	2,7	leicht pastös, verarbeitbar
C	0,3	65	103,9	1,6	98,3	2,0	leicht pastös, verarbeitbar
Beispiel 9	0,3	65	98,3	2,4	98,3	2,6	leicht pastös, verarbeitbar
Beispiel 21	0,3	65	103,9	1,7	98,3	1,7	leicht pastös, verarbeitbar

Le A 19 307

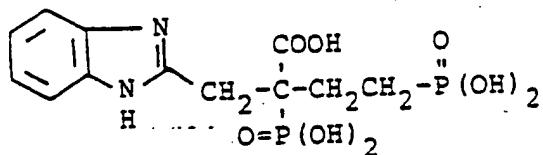
- 33 -

Tabelle VI

Netzmittel	%	FK	Viskosität				Allgemeines Aussehen nach 14 Tagen
			nach 1 Tag	14 Tagen	D $\text{[s}^{-1}\text{]}$ Pa.sec	D $\text{[s}^{-1}\text{]}$ Pa.sec	
-	-	63	103,9	2,1	98,3	3,0	leicht pastös, verarbeitbar
A	0,3	72	111,2	0,09	111,2	0,14	strukturviskos; nach Rühren sofort flüssig
B	0,3	72	111,2	0,05	111,2	0,08	gut verarbeitbar
C	0,3	72	111,2	0,03	111,2	0,03	flüssig, gut verarbeitbar
Beispiel 6	0,3	72	103,9	0,31	103,9	0,93	dickflüssig, verarbeitbar
Beispiel 7	0,3	72	103,9	0,83	103,9	1,42	dickflüssig, verarbeitbar
Beispiel 7	0,3	72	103,9	0,82	103,9	1,17	dickflüssig, verarbeitbar

Zusatzbeispiel

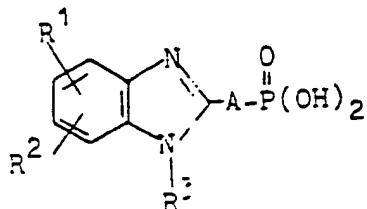
Verfahrensweise analog Beispiel 23 durch 7 h Erhitzen zum Rückfluß unter Stickstoff von 306 g (0,5 Mol) 2-  
 5 Phosphono-2-(2-phosphonoäthyl)-bernsteinsäure (50 %  
 in Wasser), 54 g (0,5 Mol) o-Phenyldiamin und 100 ml  
 Wasser. Die grauen Kristalle werden abgesaugt, in  
 10 1000 ml Wasser aufgenommen, mit wenig verdünntem NaOH  
 zur Lösung gebracht, mit Aktivkohle aufgekocht, filtriert.  
 Nach Ansäubern des Filtrates mit verdünntem  $H_2SO_4$  auf  
 15 pH 2 fallen hellrötliche Kristalle aus, die abgesaugt  
 und mit Wasser gewaschen werden. Beim Einengen der  
 Mutterlaugen und Waschwässer erhält man noch weitere  
 Kristalle. Nach Trocknen beträgt die Ausbeute an 4-  
 Benzimidazolyl-(2)-3-carboxy-butan-1,3-diphosphonsäure  
 141 g (74,5 % der Theorie).



Ber.	C	38,11	H	4,26	N	7,41	P	16,38
Gef.		37,7		5,05		7,34		16,45

Patentansprüche:

1) Benzimidazolyl-2-alkan-phosphonsäuren der Formel



worin

5      R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>      gleich oder verschieden sind und  
Wasserstoff, Niederalkyl, Phenyl,  
Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Nieder-  
alkoxy bedeuten oder  
gemeinsam einen ankondensierten Benzol-  
ring bilden,

10

R<sup>3</sup>      Wasserstoff, Niederalkyl oder gegebenen-  
falls durch Niederalkyl oder Halogen  
substituiertes Phenyl oder Benzyl be-  
deutet, und

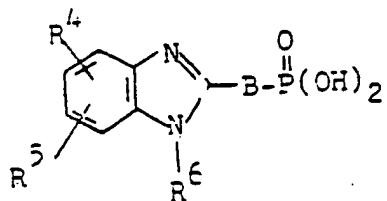
15      A      ein geradkettiger oder verzweigter, ge-  
sättigter oder ungesättigter bivalenter  
Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 15 Kohlen-  
stoffatomen bedeutet, der durch gegebenenfalls  
durch Niederalkyl oder Halogen substitu-  
iertes Phenyl oder durch Carboxyl oder durch  
die Phosphonsäuregruppe substituiert sein  
kann,

20

und deren Salze mit anorganischen oder organischen  
Basen und Säuren.

- 36 -

2) Benzimidazolyl-2-alkan-phosphonsäuren nach Anspruch 1,  
gekennzeichnet durch die Formel



worin

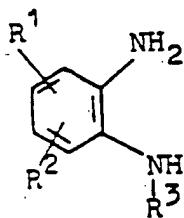
5 R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> gleich oder verschieden sind und Wasser-  
stoff, Methyl, Chlor, Methoxy oder Nitro,

10 R<sup>6</sup> Wasserstoff, Methyl, Benzyl, Phenyl und

B Methylen, Äthylen, Propylen, Butylen,  
Vinylen, Phenylvinylen, Carboxyäthylen,  
Carboxypropylen, Dicarboxypropylen, Di-  
carboxybutylen, Phosphonopropylen, Phos-  
phonobutylen, Carboxydiphosphonobutylen

bedeuten.

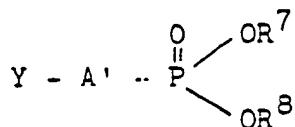
15 3) Verfahren zur Herstellung von Benzimidazolyl-2-  
alkan-phosphonsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß  
man o-Arylendiamine der Formel



worin

$R^1, R^2, R^3$  die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

mit Phosphoncarbonsäureverbindungen der Formel

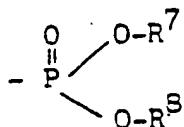


5        worin

$Y$  Carboxy, Carbalkoxy, Carbphenoxy, Cyano, Carbamid oder Carbochlorid bedeutet,

10         $R^7$  und  $R^8$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Niederalkyl oder Phenyl bedeuten oder gemeinsam über eine Äthylen- oder Propylenbrücke einen Ring bilden können, und

15         $A'$  ein geradkettiger oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter bivalenter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeutet, der durch gegebenenfalls durch Niederalkyl oder Halogen substituiertes Phenyl, oder durch  $Y$  oder die Gruppe



20        substituiert sein kann, worin  $Y$ ,  $R^7$  und  $R^8$  die oben genannte Bedeutung haben

in Gegenwart einer Säure umgesetzt.

4) Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,  
daß es in Gegenwart einer wäßrigen Prototensäure  
durchgeführt wird.

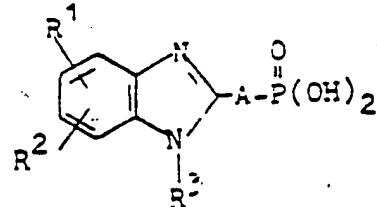
5) Verfahren nach den Ansprüchen 3 und 4, dadurch  
gekennzeichnet, daß die Konzentration an Säure im  
Reaktionsgemisch von 5 bis 90 Gew.-% beträgt.

6) Verfahren nach den Ansprüchen 3 bis 5, dadurch  
gekennzeichnet, daß die Umsetzung im Temperatur-  
bereich von 50 bis 200°C durchgeführt wird.

10 7) Korrosionsschutzmittel, enthaltend Benzimidazolyl-  
2-alkan-phosphonsäuren und/oder deren Salze nach  
Anspruch 1.

15 8) Netzmittel für die Herstellung von wäßrigen Pigment-  
und Füllstoffaufschlammungen, enthaltend Benz-  
imidazolyl-2-alkan-phosphonsäuren und/oder deren  
Salze nach Anspruch 1.

9) Verwendung von Benzimidazolyl-2-alkan-phosphonsäuren  
der Formel



20 worin  
R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und  
Wasserstoff, Niederalkyl, Phenyl,  
Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Nieder-  
alkoxy bedeuten oder  
25 gemeinsam einen an kondensierten Benzol-  
ring bilden,

R<sup>3</sup> Wasserstoff, Niederalkyl oder gegebenen-  
falls durch Niederalkyl oder Halogen  
substituiertes Phenyl oder Benzyl be-  
deutet, und

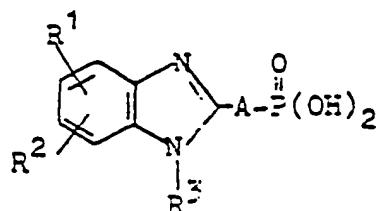
A

ein geradkettiger oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter bivalenter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeutet, der durch gegebenenfalls durch Niederalkyl oder Halogen substituiertes Phenyl oder durch Carboxyl oder durch die Phosphonsäuregruppe substituiert sein kann,

oder deren Salze mit anorganischen oder organischen

10 Basen und Säuren in Korrosionsschutzmitteln.

10) Verwendung von Benzimidazolyl-2-alkan-phosphonsäuren der Formel



wohin

15  $R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Niederalkyl, Phenyl, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Niederalkoxy bedeuten oder gemeinsam einen ankondensierten Benzolring bilden,

$R^3$

Wasserstoff, Niederalkyl oder gegebenenfalls durch Niederalkyl oder Halogen substituiertes Phenyl oder Benzyl bedeutet, und

Le A 19 307

A ein geradkettiger oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter bivalenter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeutet, der durch gegebenenfalls durch Niederalkyl oder Halogen substituiertes Phenyl oder durch Carboxyl oder durch die Phosphonsäuregruppe substituiert sein kann,

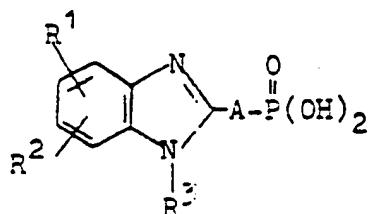
5 oder deren Salze mit anorganischen oder organischen

10 Basen und Säuren in Netzmitteln für die Herstellung von wässrigen Pigment- und Füllstoffaufschlammungen.

Anlage zu VIII:  
 Patentansprüche für Österreich

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Benzimidazolyl-2-alkan-phosphonsäuren der Formel



5        worin

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und  
 Wasserstoff, Niederalkyl, Phenyl,  
 Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Nieder-  
 alkoxy bedeuten oder

10      gemeinsam einen ankondensierten Benzol-  
 ring bilden,

R<sup>3</sup>      Wasserstoff, Niederalkyl oder gegebenen-  
 falls durch Niederalkyl oder Halogen  
 substituiertes Phenyl oder Benzyl be-  
 deutet, und

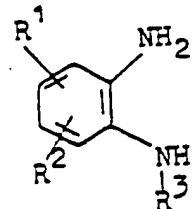
15

A        ein geradkettiger oder verzweigter, ge-  
 sättigter oder ungesättigter bivalenter  
 Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 15 Kohlen-  
 stoffatomen bedeutet, der durch gegebenenfalls  
 durch Niederalkyl oder Halogen substitu-  
 iertes Phenyl oder durch Carboxyl oder durch  
 die Phosphonsäuregruppe substituiert sein  
 kann,

20

oder deren Salze mit anorganischen oder organischen  
 25      Basen und Säuren,

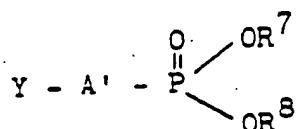
dadurch gekennzeichnet, daß man o-Aryldiamine der Formel



worin

$R^1, R^2, R^3$  die obengenannte Bedeutung haben

5 mit Phosphoncarbonsäureverbindungen der Formel

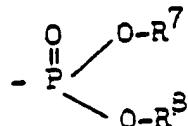


worin

Y Carboxy, Carbalkoxy, Carbphenoxy, Cyano, Carbamid oder Carbochlorid bedeutet,

10  $R^7$  und  $R^8$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Niederalkyl oder Phenyl bedeuten oder gemeinsam über eine Äthylen- oder Propylenbrücke einen Ring bilden können, und

15 A' ein geradkettiger oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter bivalenter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeutet, der durch gegebenenfalls durch Niederalkyl oder Halogen substituiertes Phenyl, oder durch Y oder die Gruppe



20

substituiert sein kann, worin Y,  $R^7$  und  $R^8$  die oben genannte Bedeutung haben

in Gegenwart einer Säure umgesetzt.

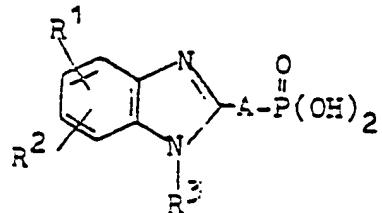
Le A 19 307

2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es in Gegenwart einer wäßrigen Protonensäure durchgeführt wird.

3) Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration an Säure im Reaktionsgemisch von 5 bis 90 Gew.-% beträgt.

4) Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung im Temperaturbereich von 50 bis 200°C durchgeführt wird.

10 5) Verwendung von Benzimidazolyl-2-alkan-phosphonsäuren der Formel



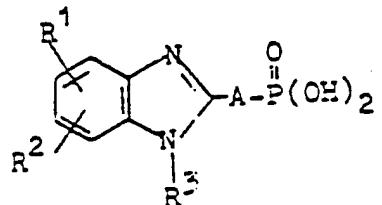
worin

15 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Niederalkyl, Phenyl, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Niederalkoxy bedeuten oder gemeinsam einen ankondensierten Benzolring bilden,

20 R<sup>3</sup> Wasserstoff, Niederalkyl oder gegebenenfalls durch Niederalkyl oder Halogen substituiertes Phenyl oder Benzyl bedeutet, und

A ein geradkettiger oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter bivalenter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeutet, der durch gegebenenfalls durch Niederalkyl oder Halogen substituiertes Phenyl oder durch Carboxyl oder durch die Phosphonsäuregruppe substituiert sein kann,  
 5 oder deren Salze mit anorganischen oder organischen  
 10 Basen und Säuren in Korrosionsschutzmitteln.

6) Verwendung von Benzimidazolyl-2-alkan-phosphonsäuren der Formel



worin

15  $R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Niederalkyl, Phenyl, Halogen, Trifluormethyl, Nitro, Niederalkoxy bedeuten oder gemeinsam einen ankondensierten Benzolring bilden,  
 20

$R^3$  Wasserstoff, Niederalkyl oder gegebenenfalls durch Niederalkyl oder Halogen substituiertes Phenyl oder Benzyl bedeutet, und

A        ein geradkettiger oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter bivalenter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeutet, der durch gegebenenfalls durch Niederalkyl oder Halogen substituiertes Phenyl oder durch Carboxyl oder durch die Phosphonsäuregruppe substituiert sein kann,

5        oder deren Salze mit anorganischen oder organischen

10 Basen und Säuren in Netzmitteln für die Herstellung von wässrigen Pigment- und Füllstoffaufschlammungen.



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE		KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL)	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile		
	<p>Chemical Abstracts Band 70, Nr. 5 3. Februar 1969 Columbus, Ohio, USA A.I. RAZUMOV et al. "Phosphonic and phosphonous acid derivatives. XLIII. Some transformations of phosphorylated acetals" Seite 2009, Spalte 1 bis Spalte 2, Abstract Nr. 20160a &amp; Tr. Kazan-Khim.-Tekhnol. Inst. Nr. 36, 1967, Seiten 480 bis 486 (Russ) --</p> <p>Chemical Abstracts Band 68, Nr. 9, 26. Februar 1968 Columbus, Ohio, USA A.I. RAZUMOV et al. "Phosphonic and phosphonous acid derivatives. XLV. Synthesis and some properties of phosphorylated benzimidazoles" Seite 3869, Spalte 2, Abstract Nr. 39731t &amp; Zh. Obshch. Khim., Band 37, Nr. 7, 1967, Seiten 1620 bis 1622 (Russ) --</p> <p><u>DE - A - 2 307 519 (MERCK &amp; CO)</u> --</p> <p><u>DE - A - 2 206 933 (SHELL)</u> --</p> <p><u>US - A - 3 888 627 (PETROLITE)</u> --</p> <p><u>US - A - 3 720 498 (PETROLITE)</u> ----</p>	1	C 07 F 9/65 C 23 F 11/16 C 09 C 3/08 B 01 F 17/32 C 10 M 1/46
		B 01 F 17/32 C 07 F 9/65 C 09 C 3/08 C 10 M 1/46 C 23 F 11/16	
		KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE	
A	<p>X</p> <p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.</p>	X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
Berlin		01-04-1980	
Prüfer		KAPTEYN	

This Page Blank (uspto)